

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-199067  
(43)Date of publication of application : 03.09.1986

---

(51)Int.Cl. C23C 14/58  
C23C 16/56

---

---

(21)Application number : 60-040728	(71)Applicant :	KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 28.02.1985	(72)Inventor :	AIDA HIROSHI YAMAGUCHI KOICHI KOGA KAZUNORI

---

## (54) PRODUCTION OF COATED MEMBER

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a coated member having superior adhesion between the film and substrate by forming a film on a substrate and then carrying out pressure heat treatment so as to reduce residual stress.

**CONSTITUTION:** The thin film is formed on the substrate, which is heated at a prescribed temp. and pressurized so as to reduce the stress remaining in the film by coating and also form a diffusion layer onto the interface between the film and the layer. The pressurizing treatment is carried out at a pressure of 50atm and above and the heat treatment is performed at and below the melting points of the materials of substrate and film, desirably at their transformation points or below, in particular. In this way, the adhesion between the film and substrate can be improved.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-199067

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 23 C 14/58  
16/56

識別記号

庁内整理番号

7537-4K  
8218-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 被覆部材の製造方法

⑯ 特 願 昭60-40728

⑰ 出 願 昭60(1985)2月28日

⑱ 発 明 者	会 田 比 呂 史	国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
⑲ 発 明 者	山 口 浩 一	国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
⑳ 発 明 者	古 賀 和 憲	国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
㉑ 出 願 人	京セラ株式会社	京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

明 細 書

1. 発明の名称

被覆部材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基体に薄膜を形成した後、所定温度での加熱下で加圧処理する工程を含むことを特徴とする被覆部材の製造方法。

(2) 前記加圧処理が50気圧以上の圧力で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の被覆部材の製造方法。

(3) 前記加圧処理が基体および薄膜の融点以下の加熱下で行なわれる特許請求の範囲第1項記載の被覆部材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は被膜の基体に対する密着性を向上せしめた被覆部材の製造方法に関する。

(発明の背景)

近年、薄膜技術は急速に進歩しつつあり、例えばPVDやCVD等の気相成長法、電気メッ

キ等により、所望の基体に金属又はセラミック等の薄膜を形成させ、基体自体では得難い耐摩耗性、耐食性、耐酸化性、電気特性等に優れた新しい機能性材料が開発されつつあり、半導体、電子部品等種々の分野で応用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、このような被覆部材は、優れた特性を有するにもかかわらず、膜自体が剝離し易く、長期に亘り、優れた特性を維持することができないという致命的な欠点を有している。これは、被覆による応力が膜中に残留するためであり、この残留応力が、膜と基体との付着力を低減させていることによる。

従来から、この点に対し、各種の改良が試みられている。例えば、成膜時の条件を基体との付着力が最大となるように設定する方法がある。具体的には気相成長時に加熱温度を下げ、熱膨張差による応力を減少させようとするものである。しかしながら実際は、成膜条件による残留応力の制御は極めて難しく、実用的でない。

一方、膜と基体との間に成膜時に別途、混合層又は反応層を設け、密着性を向上させる方法もあるが、基体と膜との組合わせ、成膜方法によっては層形成が困難であったり、この層自体の強度が弱く、付着力を向上させる程の効果が得られない場合が多い。さらに、多層膜化し、熱膨張差の勾配を緩和させるやり方もあるが、工程が複雑となる。

(問題を解決するための手段)

本発明者等は、上記の現状に対し、鋭意研究の結果、成膜後に、加圧熱処理を施すことにより、残留応力を減少させ、膜と基体との界面に拡散層を形成させることにより、膜と基体との密着性に優れた被覆部材が得られることを知見した。

即ち、本発明は、基体に薄膜を形成した後、所定温度での加熱下で加圧処理する工程を含むことを特徴とする被覆部材の製造方法が提供される。

基体上に成膜する際、発生する残留応力は基

本的には基体と膜との熱膨張差による応力と、膜中の点欠陥、転位、積層欠陥等に起因する内部応力とから成る。残留応力は全体的には、引張応力と圧縮応力に分けられる。これらの応力が基体との付着力よりも大きい場合には、膜剝離、クラック等が発生するが、外見上何ら変化ない場合でも残留応力は存在しており、被覆物としての硬度、強度、靱性等に悪影響をもたらす傾向にある。また、外部から機械的、熱的衝撃を加えると、膜剝離やクラックが発生する場合もある。

本発明によれば加<sup>熱</sup>加<sup>圧</sup>下において熱処理することにより、膜中の残留応力を減少させ、膜と基体との付着力を向上させることができる。

即ち、残留応力によって膜自体の格子間距離は変化した状態にあるが、そこへ外部より熱を加え、膜内の原子の移動を活発化した状態で膜面に対し、圧力を等方的または一方向から均一に加えることにより、原子を移動させ、膜内の点欠陥、積層欠陥等の内部欠陥を消滅あるいは

減少させることができる。従って、欠陥に起因する応力も減り、結晶性が向上するとともにマイクロクラック等の消滅及び膜自体の緻密化が促進される。

これと同時に、基体と膜との界面では、互いの拡散が熱、圧力により助長され、界面に拡散層が形成される。この拡散層の形成により、基体から膜にかけての物性は連続的に変化するため、界面における歪も低減される。

このようにして、本来の膜材質の特性を引き出しつつ、基体との密着性に優れた被覆物を製造することができる。

本発明によれば加圧処理は、基体および膜の材質にもよるが少なくとも50気圧以上の圧力が必要である。50気圧未満では、本発明での効果は期待できない。また、加熱温度は基体及び膜の材質の融点以下の温度であれば良いが、材質に結晶の変態点が存在する場合は、変態によって新たな応力が発生するのを防止するためにも、変態点以下の温度が望ましい。また、処

理後の降溫は熱膨張差による残留応力の発生を抑制するためにも遅い方が望ましい。

このような処理を施す場合、その装置としては、公知の加熱、加圧手段が用いられるが、操作性およびコストの点から考慮すると熱間静水圧プレス(HIP法)または、固体熱間静水圧プレス(パウダーベークル法)が好適である。これらの装置では大量処理が可能であり、しかも任意の形状のものでも処理可能である。

本発明の方法は、基体への薄膜形成方法に対しては何ら制限を加えるものでなく、あらゆる被覆物に採用し得るものである。公知の薄膜形成手段としては、熱CVD法、ECR-CVD法、プラズマCVD法等のCVD法、スパッタ法、イオンプレーティング法、電気メッキ法等のPVD法等があるが、未処理の状態での基体との密着性、均一性、緻密性等を考慮すればCVD法が最適である。

本発明を次の例で説明する。

## 実施例 1

$\alpha$ -SiC 焼結体から成る平板又は凹凸を有するマス型の基体上に熱CVD法(1400℃)により、 $\beta$ -SiCを480~530  $\mu$ の膜厚で形成した。その被覆物をHIP法により所定の加熱、加圧下で処理を行なった。諸条件は第一表に示す。

所定の処理を行なった被覆部材に対し、下記の強度試験を行なった。

## ・硬度測定

ビッカース硬度計により測定した。

## ・密着強度(引掻きテスト)

試料の被覆面に対し、ダイヤモンド圧子を当て、所定の圧力を圧子にかけた状態で圧子を移動させ、被覆の剝離状態を観察した。圧子の最大圧力を50 kgで行なった。

試験結果は第1表に示した。

第1表の結果から明らかなように、処理を行なわなかった試料1、圧力が50気圧未満である試料2、3と比較して、処理を施した試料4~10はいずれも優れた密着性を示した。

ものを試料14、未処理のものを試料13として下記の切削テストを行なった。

## ・切削テスト

被削材            S 4 5 C  
速度 V            200m/min  
切り込み d        1 mm  
送り f            0.25mm/rev

上記条件で最高30分間切削を行ない、薄膜の状態を調べた。

その結果は第1表に示す。

第1表から明らかなように本発明の試料14の切削用チップは優れた切削性能を示した。

## 実施例 4

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 焼結体、超硬合金、サーメット、 $\alpha$ -SiC 焼結体、Mo、Si、石英のそれぞれから成る平板状又はすり鉢状の基体に対し、ECRCVD法により1~150  $\mu$ のダイヤモンド膜を設けた。この被覆部材に対し、HIP法、又はパウダービークル法により加熱加圧処理を行ない、試料15乃至23を作製した。

## 実施例 2

石英から成る平板状基体上にスパッタ法により、4~5  $\mu$ の膜厚でAl膜を設けた後、HIP法により加熱加圧処理を行なったものを試料12、処理を行なわなかったものを試料11として第1表に示した。得られた被覆物に対し、下記のヒートサイクル試験を行なった。

## ・ヒートサイクル試験

試料に対し、350℃までの急加熱から20℃までの急冷を繰り返すことで熱衝撃を加え、被覆の劣化状態を観察した。

結果は第1表に示した。

第1表の結果から明らかなように、処理を行なわなかった試料11と比較して、本発明の試料12は優れた密着性を示した。

## 実施例 3

超硬合金から成る切削チップ上に5~7  $\mu$ の膜厚で熱CVD法(1000℃)により、TiC、TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>組成の薄膜を設けた。この被覆チップのうち、HIP法により加熱加圧処理を行なった

これらの試料に対し、実施例1に示した引掻きテストを行なったところ、第1表に示すようにいずれも優れた硬度密着性を示した。

なお、石英基体に対し、同様にダイヤモンド膜を設け、未処理のままのものを試料23とし、同様の測定を行なったところ、加熱加圧処理を行なった試料24と比較して、硬度、引掻きテスト共に劣るものであった。

第 1 表

試料 No	成 方 法	被 膜 組 成	基 体 組 成	基体形状	加 熱 加 圧 処 理			ビッカース 硬度 Hv (kg/mm <sup>2</sup> )	強 度 試 験 結 果		
					加 方	圧 力 (気圧)	温 度 (℃)				
1	熱CVD	B-SiC	SiC	平板	—	—	—	3100	引張テスト	20 kg	剥離
2	"	"	"	"	HIP	10	1200	3400	"	"	"
3	"	"	"	"	"	30	"	3500	"	25 kg	"
4	"	"	"	"	"	50	"	4000	"	35 kg	"
5	"	"	"	"	"	100	"	4400	"	40 kg	"
6	"	"	"	"	"	500	"	4700	"	50 kg	剥離せず
7	"	"	"	"	"	1000	"	"	"	"	"
8	"	"	"	"	"	2000	"	"	"	"	"
9	"	"	"	マシ状	"	500	"	4650	"	"	"
10	"	"	"	平板	"	500	600	4550	"	"	"
11	スパッタ	Al	石英	"	—	—	—	—	ヒートサイクル	125回で剥離	
12	"	"	"	"	HIP	2000	350	—	"	1000回でも変化せず	
13	熱CVD	TiC, TiN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	超硬	チップ形状	—	—	—	—	切削テスト	5 分で剥離	
14	"	"	"	"	HIP	2000	800	—	"	30 分で剥離せず	
15	ECR-CVD	ダイヤモンド	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	平板	"	"	"	10900	引張テスト	50 kg	剥離せず
16	"	"	超硬	"	"	"	"	—	"	"	"
17	"	"	"	物鉢状	"	"	"	—	"	"	"
18	"	"	サニット	平板	"	"	"	—	"	"	"
19	"	"	SiC	"	"	"	"	11500	"	"	"
20	"	"	Mo	"	"	"	"	10500	"	"	"
21	"	"	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -	"	"	"	"	11100	"	"	"
22	"	"	石英	"	"	"	"	10700	"	"	"
23	"	"	"	"	バグビーナ	"	"	9900	"	"	"
24	"	"	"	"	—	—	—	8750	"	25 kg	剥離

## (発明の効果)

上述した実施例から明らかな通り、本発明によれば、被膜の基体に対する優れた被覆部材を製造することができ、これにより、膜本来の優れた特性を引き出すことが可能となり、膜安定性の向上とともに広範の分野に使用できる被覆部材を提供することが可能となる。

出 願 人

京セラ株式会社